

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-036089  
 (43)Date of publication of application : 07.02.1997

(51)Int. Cl. H01L 21/3065  
 G03F 7/40  
 H01L 21/027

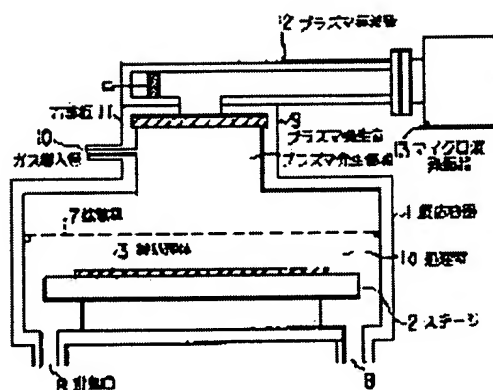
(21)Application number : 07-182553 (71)Applicant : TOSHIBA CORP  
 (22)Date of filing : 19.07.1995 (72)Inventor : ETO HIDEO  
 KOJIMA KAYOKO

## (54) ASHING METHOD AND DEVICE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate an organic thin film by increasing a selection ratio to a ground film.

SOLUTION: A gas for ashing where NH<sub>3</sub> gas is mixed to O<sub>2</sub> gas and CHF<sub>2</sub> gas is introduced into a plasma generation room 9, plasma is generated by introducing microwave, and an organic thin film (resist) 6 formed on a-Si film as a ground film on a body 3 to be treated by an active seed generated by the plasma is eliminated. At this time, ammonium salt is formed on the a-Si film to prevent etching to the a-Si film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-36089

(43) 公開日 平成9年(1997)2月7日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/3065			H 0 1 L 21/302	H
G 0 3 F 7/40	5 2 1		G 0 3 F 7/40	5 2 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 7 2 A

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-182553

(22) 出願日 平成7年(1995)7月19日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 江藤 英雄

神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株

式会社東芝生産技術研究所内

(72) 発明者 小島 可容子

神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株

式会社東芝生産技術研究所内

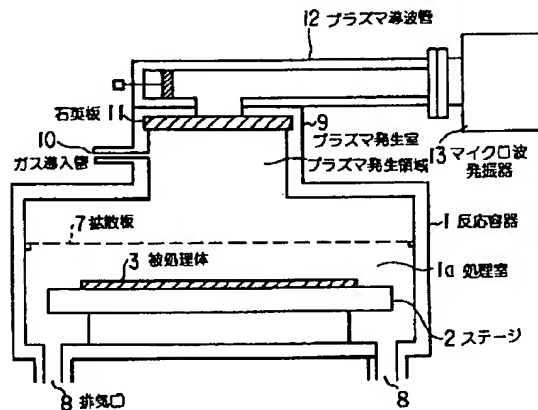
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 アッシング方法及びその装置

(57) 【要約】

【課題】本発明は、有機薄膜を下地膜に対して選択比を高くして除去する。

【解決手段】O<sub>2</sub> ガスとCHF<sub>3</sub> ガスにNH<sub>3</sub> ガスを混合したアッシング用ガスをプラズマ発生室9に導入し、マイクロ波を導入してプラズマを発生させ、このプラズマにより生じた活性種により被処理体3上の下地膜としてのa-Si膜5上に形成された有機薄膜(レジスト)6を除去する。このときa-Si膜5上にアンモニウム塩が形成され、a-Si膜5に対するエッチングが阻止される。



(3)

特開平9-36089

手間がかかり、そのうえ高温で使用する場合が多く作業の安全性において問題がある。

【0009】又、下地膜にアルミニウム等の金属がある場合、溶液によりこれら金属が腐食してしまい、溶液を使用する際の用途が限定されてしまう。一方、O<sub>2</sub> ガスを用いたアッシングでは、溶液を用いる除去方法に比べて、コストが低くかつ安全であるが、実用的な除去速度を得るためには、有機薄膜の形成された下地膜等の処理対象物を高温、例えば200℃以上に加熱しなければならない。

【0010】ところが、液晶プロセス等では、処理対象物を高温処理すると、下地膜が熱により劣化してしまうため、O<sub>2</sub> ガスのみを用いたアッシングは好ましくない場合がある。

【0011】又、O<sub>2</sub> ガスとフッ素ガスの混合ガスを用いたアッシングでは、常温でも実用的な除去速度を得ることができるが、下地膜がアモルファスシリコン(a-Si)等のシリコン系の膜の場合、活性フッ素により下地膜がエッチングされてしまう。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】以上のように溶液を用いた除去方法では、溶液のコスト高、廃液処理の手間、作業の安全性において問題があるばかりでなく、溶液の用途が限定される。一方、O<sub>2</sub> ガスを用いたアッシングでは、処理対象物を高温に加熱しなければならない、液晶プロセス等には適さない。

【0013】又、O<sub>2</sub> ガスとフッ素ガスの混合ガスを用いたアッシングでは、下地膜がアモルファスシリコン(a-Si)等のシリコン系の膜の場合、活性フッ素により下地膜がエッチングされてしまう。

【0014】そこで本発明は、有機薄膜を下地膜に対して選択比を高くして除去できるアッシング方法を提供することを目的とする。又、本発明は、有機薄膜を下地膜に対して選択比を高くして除去できるアッシング装置を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】請求項1によれば、反応容器内にアッシング用ガスを導入してプラズマを発生させ、このプラズマにより生じた活性種によりシリコン系の下地膜上に形成された有機薄膜を除去するアッシング方法において、アッシング用ガスとして酸素を含むガス及びフッ素系ガスに、少なくとも窒素及び水素を含むガスを混合した混合ガスを用いて上記目的を達成しようとするアッシング方法である。

【0016】請求項2によれば、シリコン系の下地膜は、アモルファスシリコンであるアッシング方法である。請求項3によれば、フッ素系ガスは、CHF<sub>3</sub>を含むガス、CF<sub>4</sub>を含むガス、SF<sub>6</sub>を含むガス、NF<sub>3</sub>を含むガスのうちいずれかのガスであるアッシング方法である。

【0017】請求項4によれば、少なくとも窒素及び水素を含むガスは、NH<sub>3</sub>を含むガス、HN<sub>3</sub>を含むガス、NF<sub>3</sub>を含むガス及びH<sub>2</sub>を含むガスの混合ガス、H<sub>2</sub>を含むガス及びN<sub>2</sub>を含むガスの混合ガスのうちいずれかのガスであるアッシング方法である。

【0018】請求項5によれば、アッシング用ガスは、O<sub>2</sub>を含むガス及びCHF<sub>3</sub>を含むガスに、NH<sub>3</sub>を含むガスを添加した混合ガスであるアッシング方法である。請求項6によれば、アッシング用ガスは、O<sub>2</sub>を含むガス及びCHF<sub>3</sub>を含むガスを100に対し、NH<sub>3</sub>を含むガスを0.5～3の割合に混合するアッシング方法である。

【0019】請求項7によれば、アッシング用ガスは、O<sub>2</sub>を含むガス及びCHF<sub>3</sub>を含むガスを100に対し、NH<sub>3</sub>を含むガスを1.5の割合に混合するアッシング方法である。

【0020】請求項8によれば、アッシング用ガスは、O<sub>2</sub>を含むガス及びCF<sub>4</sub>を含むガスに、NH<sub>3</sub>を含むガスを添加した混合ガスであるアッシング方法である。請求項9によれば、アッシング用ガスは、O<sub>2</sub>を含むガス及びCF<sub>4</sub>を含むガスを100に対し、NH<sub>3</sub>を含むガスを0.5～3の割合に混合するアッシング方法である。

【0021】請求項10によれば、アッシング用ガスは、O<sub>2</sub>を含むガス及びCF<sub>4</sub>を含むガスを100に対し、NH<sub>3</sub>を含むガスを1.5の割合に混合するアッシング方法である。

【0022】請求項11によれば、反応容器内にシリコン系の下地膜上に有機薄膜を形成した被処理体を配置し、この反応容器内にプラズマを発生させ、このプラズマにより生じた活性種により下地膜上に形成された有機薄膜を除去するアッシング装置において、反応容器内に導入する酸素を含むガス及びフッ素系ガスに、少なくとも窒素及び水素を含むガスを混合したアッシング用ガスと、反応容器内に導入されたアッシング用ガスを励起してプラズマを発生させるプラズマ発生手段と、を備えて上記目的を達成しようとするアッシング装置である。

【0023】上記の如く請求項1によれば、反応容器内に酸素を含むガス及びフッ素系ガスに、少なくとも窒素及び水素を含むガスを混合したアッシング用ガスを導入し、プラズマを発生させる。このプラズマにより生じた活性種によりシリコン系の下地膜上に形成された有機薄膜は除去される。

【0024】このとき、下地膜の上には、アンモニウム塩が形成され、このアンモニウム塩により下地膜のエッチングが抑制される。これにより、有機薄膜は、下地膜に対して選択比高く除去される。

【0025】請求項2によれば、処理室内に酸素を含むガス及びフッ素系ガスに、少なくとも窒素及び水素を含むガスを混合したアッシング用ガスを導入してプラズマ

(5)

特開平9-36089

むガスの混合ガス、H<sub>2</sub>を含むガス及びN<sub>2</sub>を含むガスの混合ガスのうちいずれか1つのガスを用いている。

【0044】具体的なアッシング用ガスを挙げると、例えばO<sub>2</sub>ガス及びCHF<sub>3</sub>を含むガスに、NH<sub>3</sub>を含むガスを添加した混合ガスである。このアッシング用ガスは、O<sub>2</sub>を含むガス及びCHF<sub>3</sub>を含むガスを100に対し、NH<sub>3</sub>を含むガスを0.5～3の割合に混合したものである。

【0045】なお、最適なアッシング用ガスにおける混合の割合は、O<sub>2</sub>を含むガス及びCHF<sub>3</sub>を含むガスを100に対し、NH<sub>3</sub>を含むガスを1.5の割合に混合することである。

【0046】プラズマ発生室9の開口部には、石英板11が配置され、かつプラズマ導波管12を介してマイクロ波発振器13が接続されている。次に上記の如く構成された装置のアッシング作用について説明する。

【0047】マイクロ波発振器13でマイクロ波が発生すると、このマイクロ波はプラズマ導波管12により導かれ、石英板11を介してプラズマ発生室9内のプラズマ発生領域に導かれる。

【0048】この際に、ガス導入管10からプラズマ発生室9内にアッシング用ガス、例えばO<sub>2</sub>ガス及びCHF<sub>3</sub>ガスにNH<sub>3</sub>ガスを添加した混合ガスが導入されると、マイクロ波により励起されてプラズマが発生する。

【0049】このプラズマにより生じた活性種は、拡散板7を通して反応容器1内の処理室1aに入り、被処理体3に対するアッシングを行う。すなわち、a-Si膜5上の有機薄膜6が除去される。

【0050】なお、処理室1aは、各排気口8から真空ポンプ等により排気される。このようにO<sub>2</sub>ガス及びCHF<sub>3</sub>ガスにNH<sub>3</sub>ガスを添加した混合ガスを用いて、a-Si膜5上に有機薄膜6の形成された被処理体3のアッシングを行うと、a-Si膜5上にアンモニウム塩が形成され、a-Si膜5に対するエッチングが阻止される。

【0051】すなわち、被処理体3の表面では、
$$\text{NH}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{NH}_4\text{F}$$
$$\text{Si} + \text{CF}_4 \rightarrow \text{SiF}_4 \uparrow$$
$$2\text{NH}_4\text{F} + \text{SiF}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$$
の反応が進行する。

【0052】しかるに、この反応式からアンモニウム塩(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>が生成されることが分かる。従って、このアンモニウム塩(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>によりa-Si膜5に対するエッチングが阻止され、有機薄膜6のみが除去される。

【0053】図3はO<sub>2</sub>ガスとCHF<sub>3</sub>ガスにNH<sub>3</sub>ガスを添加した混合ガスを使用してアッシングした後、a-Si膜5上に形成された生成膜を赤外分光法(FT-IR)で分析したときの結果を示す。この分析結果に示すようにN-Hのピークが現われ、アンモニウム塩が形

成されていることが確認できる。

【0054】一方、図4は有機薄膜6をO<sub>2</sub>ガスとCHF<sub>3</sub>ガスにNH<sub>3</sub>ガスを添加した混合ガスでアッシングしたときのアッシングレート、a-Si膜5のエッチングレート、及び選択比の実験結果を示す。

【0055】このアッシングの条件は、ガス流量O<sub>2</sub>/CHF<sub>3</sub>=970/30sccm、圧力47Pa、マイクロ波出力1kw、温度を有機薄膜6において室温R、T、a-Si膜5において80℃としている。

【0056】このような条件下において、NH<sub>3</sub>ガスの流量を変化させ、このNH<sub>3</sub>流量を10sccm添加した場合、NH<sub>3</sub>ガスを添加しなかった場合(NH<sub>3</sub>流量0sccm)に比べて選択比が2倍以上に向上している。

【0057】なお、この選択比は、有機薄膜6のアッシング量をa-Si膜5のアッシング量で除算した値であり、この値が大きい程a-Si膜5に対して有機薄膜6が除去されていることを示す。

【0058】そして、アッシング用ガスは、O<sub>2</sub>を含むガス及びCHF<sub>3</sub>を含むガスを100に対し、NH<sub>3</sub>を含むガスを0.5～3の割合で混合するのが最適であることが分かる。

【0059】特にO<sub>2</sub>を含むガス及びCHF<sub>3</sub>を含むガスを100に対しNH<sub>3</sub>を含むガスを1.5の割合に混合することで、a-Si膜5に対して選択性高く有機薄膜6を除去できる。

【0060】なお、この実験結果からNH<sub>3</sub>ガスを15sccm以上添加すると、選択比が無限大になることが予測される。以上のように被処理体3の有機薄膜6をO<sub>2</sub>ガスとCHF<sub>3</sub>ガスにNH<sub>3</sub>ガスを添加した混合ガスでアッシングし、この後、被処理体3に対して水で2分間超音波洗浄が行われる。

【0061】図5はアッシング後においてa-Si膜5をX線光電子分光法(XPS)で分析した結果を示し、図6は超音波洗浄後のa-Si膜5をX線光電子分光法(XPS)で分析した結果を示す。これらのXPS分析結果から分かるように超音波洗浄後はNのピークが消滅しており、アンモニウム塩が除去されたことが確認できる。

【0062】次に別の条件下での実験結果について説明する。図7は有機薄膜6をO<sub>2</sub>ガスとCHF<sub>3</sub>ガスにNH<sub>3</sub>ガスを添加した混合ガスでアッシングしたときのアッシングレート、a-Si膜5のエッチングレート、及び選択比の実験結果を示す。

【0063】このアッシングの条件は、ガス流量O<sub>2</sub>/CHF<sub>3</sub>=970/30sccm、圧力47Pa、マイクロ波出力1kw、室温R、Tとしている。このような条件下において、NH<sub>3</sub>流量を5sccm添加した場合、NH<sub>3</sub>ガスを添加しなかった場合(NH<sub>3</sub>流量0sccm)に比べて選択比が向上していることが分かる。

【0064】図8はフッ素系のガスをCF<sub>4</sub>ガスに代

(6)

特開平9-36089

え、有機薄膜6をO<sub>2</sub>ガスとCF<sub>4</sub>ガスにNH<sub>3</sub>ガスを添加した混合ガスでアッシングしたときのアッシングレート、a-Si膜5のエッチングレート、及び選択比の実験結果を示す。

【0065】このアッシングの条件は、ガス流量O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>=850/150sccm、圧力47Pa、マイクロ波出力1kw、室温R、Tとしている。なお、アッシング用ガスは、O<sub>2</sub>を含むガス及びCF<sub>4</sub>を含むガスを100に対し、NH<sub>3</sub>を含むガスを0.5～3の割合に混合したものである。

【0066】なお、最適なアッシング用ガスにおける混合の割合は、O<sub>2</sub>を含むガス及びCF<sub>4</sub>を含むガスを100に対し、NH<sub>3</sub>を含むガスを1.5の割合に混合することである。

【0067】このような条件下においても、例えばNH<sub>3</sub>流量を10sccm添加した場合、NH<sub>3</sub>ガスを添加しなかった場合(NH<sub>3</sub>流量0sccm)に比べて選択比が2倍以上向上していることが分かる。

【0068】図9は下地膜をn<sup>+</sup>a-Siとしたときの、有機薄膜6をO<sub>2</sub>ガスとCF<sub>4</sub>ガスにNH<sub>3</sub>ガスを添加した混合ガスでアッシングしたときのアッシングレート、a-Si膜5のエッチングレート、及び選択比の実験結果を示す。

【0069】このアッシングの条件は、ガス流量O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>=850/150sccm、圧力47Pa、マイクロ波出力1kw、室温R、Tとしている。下地膜をn<sup>+</sup>a-Siとした場合でも、例えばNH<sub>3</sub>流量を10sccm添加した場合、NH<sub>3</sub>ガスを添加しなかった場合(NH<sub>3</sub>流量0sccm)に比べて選択比が2倍以上向上していることが分かる。

【0070】このように上記一実施の形態においては、O<sub>2</sub>ガスとCHF<sub>3</sub>ガスにNH<sub>3</sub>ガスを混合したアッシング用ガスを導入し、マイクロ波を導入してプラズマを発生させ、このプラズマにより生じた活性種により下地膜としてのa-Si膜5上に形成された有機薄膜(レジスト)6を除去するようにしたので、a-Si膜5の上には、アンモニウム塩(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>が形成され、このアンモニウム塩によりa-Si膜5のエッチングが抑制され、有機薄膜6をa-Si膜5に対して選択比高く除去できる。

【0071】この場合、O<sub>2</sub>を含むガス及びCHF<sub>3</sub>を含むガスを100に対し、NH<sub>3</sub>を含むガスを0.5～3の割合で混合するのが最適であり、特にO<sub>2</sub>を含むガス及びCHF<sub>3</sub>を含むガスを100に対しNH<sub>3</sub>を含むガスを1.5の割合に混合することで、a-Si膜5に対して選択性高く有機薄膜6を除去できる。

【0072】又、フッ素系ガスとしては、CHF<sub>3</sub>を含むガス、CF<sub>4</sub>を含むガス、SF<sub>6</sub>を含むガス、NF<sub>3</sub>を含むガスのうちいずれか1つのガスを用いても、a-Si膜5の上にアンモニウム塩を形成し、このアンモニ

ウム塩によりa-Si膜5のエッチングを抑制して、有機薄膜6をa-Si膜5に対して選択比高く除去できる。

【0073】一方、アンモニウム塩は、水洗い等により容易に除去できるので、後工程に影響を与えることはない。なお、本発明は、上記一実施の形態に限定されるものでなく次の通り変形してもよい。

【0074】上記一実施の形態では、ダウンフロー型アッシング装置に適用した場合について説明したが、これに限らずバレル型、電子サイクロトロン共鳴(ECR)スパッタ装置、平行平板型プラズマアッシング装置に適用してもよい。又、プラズマを発生させる手段としては、マイクロ波に限らず、高周波R.Fを用いてもよい。

【0075】

【発明の効果】以上詳記したように本発明の請求項1～10によれば、有機薄膜を下地膜に対して選択比を高くして除去できるアッシング方法を提供できる。又、本発明の請求項2によれば、有機薄膜(レジスト)を下地膜としてのa-Si膜に対して選択比を高くして除去できるアッシング方法を提供できる。

【0076】又、本発明の請求項7によれば、O<sub>2</sub>を含むガス及びCHF<sub>3</sub>を含むガスを100に対し、NH<sub>3</sub>を含むガスを1.5の割合に混合することにより最適な選択比で有機薄膜を下地膜としてのa-Si膜に対して選択比を高くして除去できるアッシング方法を提供できる。又、本発明の請求項11によれば、有機薄膜を下地膜に対して選択比を高くして除去できるアッシング装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わるアッシング装置の一実施の形態を示す構成図。

【図2】被処理体の構造図。

【図3】a-Si膜上に形成された生成膜の赤外分光法の分析結果を示す図。

【図4】O<sub>2</sub>/CHF<sub>3</sub>にNH<sub>3</sub>を添加したときのアッシングによる選択比などの実験結果を示す図。

【図5】アッシング後のXPSの分析結果を示す図。

【図6】水の超音波洗浄後のXPSの分析結果を示す図。

【図7】アッシングによる選択比などの実験結果を示す図。

【図8】O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>にNH<sub>3</sub>を添加したときのアッシングによる選択比などの実験結果を示す図。

【図9】n<sup>+</sup>a-Si膜に対するアッシングによる選択比などの実験結果を示す図。

【符号の説明】

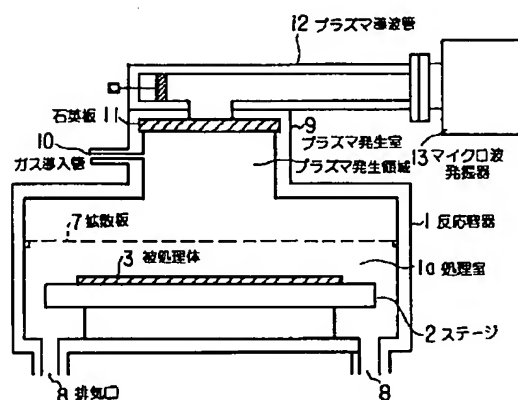
1…反応容器、2…ステージ、3…被処理体、4…Si基板、5…a-Si膜、6…有機薄膜(レジスト)、7…拡散板、9…プラズマ発生室、10…ガス導入管、1

(7)

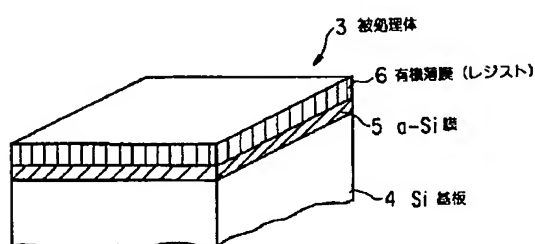
特開平9-36089

2…プラズマ導波管、13…マイクロ波発振器。

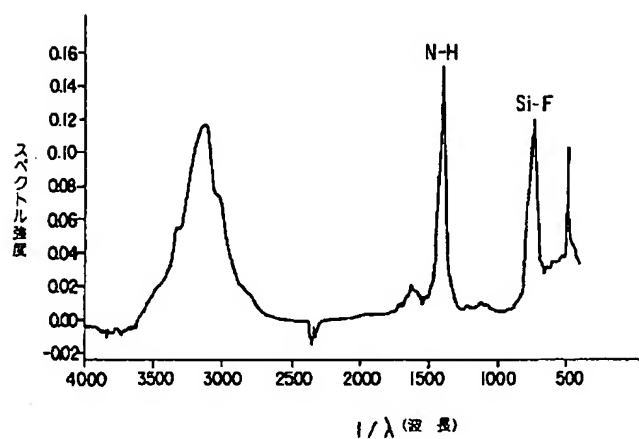
【図1】



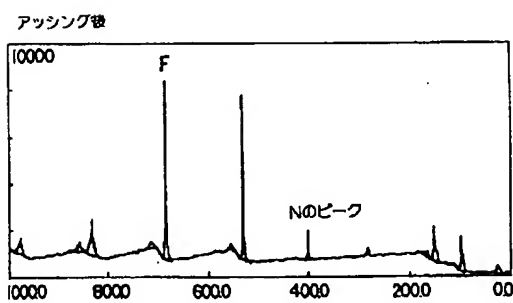
【図2】



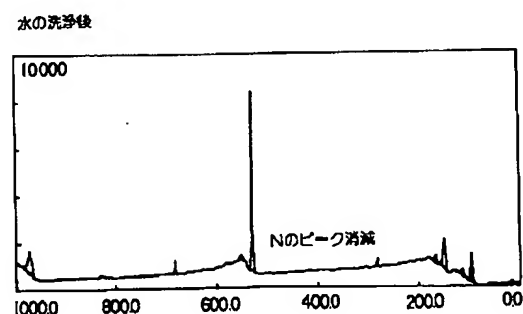
【図3】



【図5】



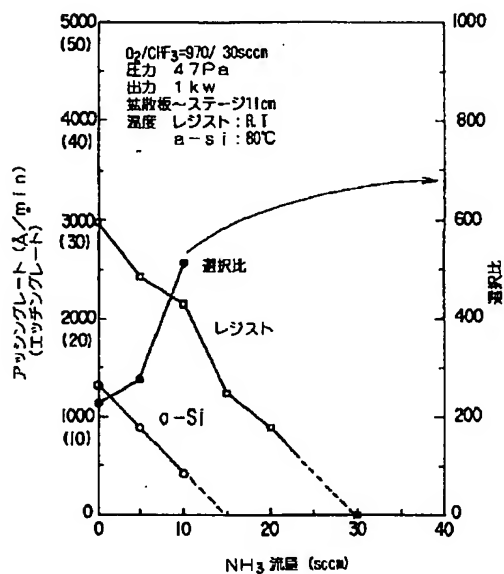
【図6】



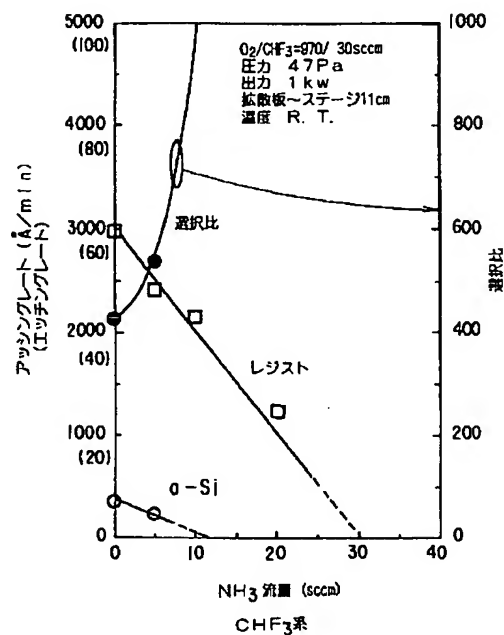
(8)

特開平9-36089

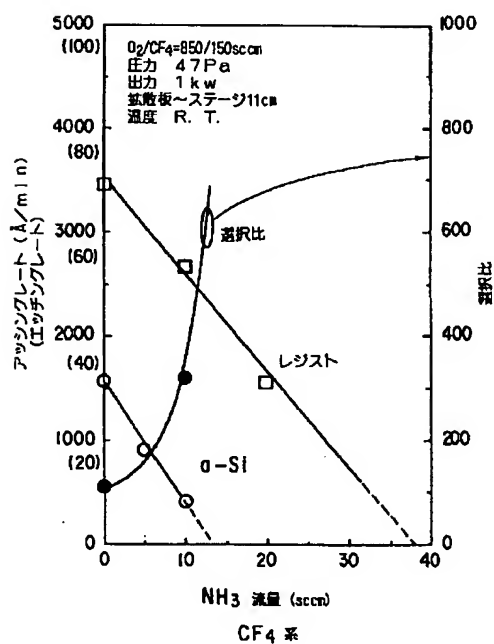
【図4】



【図7】



【図8】



【図9】

